

## **Kunststoffkörper mit anorganischer Beschichtung, Verfahren zu Ihrer Herstellung sowie deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft Kunststoffkörper mit anorganischer Beschichtung und Verfahren zu Ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

### **Stand der Technik**

EP-A 0 193 269 betrifft Substrate, die mit Silica-Partikeln beschichtet sind. Die Beschichtung ist sehr gleichmäßig in Bezug auf die Schichtdicke, haftet außerordentlich fest am Substrat und weist gute antireflektierende Eigenschaften auf.

US 4,571,361 beschreibt antistatisch ausgerüstete Kunststofffolien. Dabei werden Folien aus z. B. Celluloseacetat oder Polyethylenterephthalat mit polymerisierbaren Lacksystemen, die z. B. Antimon-Zinn-Oxid-Teilchen enthalten können beschichtet. Man erhält Folien mit abriebfesten Beschichtungen und geringem Oberflächenwiderständen im Bereich kleiner/gleich  $10^7 \Omega$ .

EP-B 0 447 603 beschreibt antistatische Beschichtungszusammensetzungen enthaltend eine Silikat-Lösung und eine leitfähige Lösung. Beide Lösungen werden gemischt, um zu hydrolysieren und zu der genannten Beschichtungszusammensetzungen zu polykondensieren, die eine chemische Bindung zwischen dem Silikat und dem leitfähigen Material aufweist. Die Beschichtungszusammensetzungen eignet sich zur Herstellung antistatischer, nicht blendender Bildwiedergabeschirme aus Glas- oder Kunststoffpaneel.

## Aufgabe und Lösung

Es ist bekannt Substrate wie z. B. Glas oder Kunststoffkörper mit anorganischen Schichten, die z. B. antistatische Eigenschaften aufweisen können, zu versehen. Dabei werden in der Regel die Beschichtungen mittels Lacksystemen, die durch Trocknung oder Polymerisation gehärtet werden können, auf die Substratoberfläche aufgebracht. Man erhält beschichtete Substrate mit durchaus befriedigenden Eigenschaften in Bezug auf Abriebfestigkeit und z. B. elektrische Leitfähigkeit.

Es wurde als Aufgabe gesehen ein Verfahren bereitzustellen, daß es ermöglicht Kunststoffkörper mit anorganischen Beschichtungen zu versehen, wobei eine im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte Anbindung an die Kunststoffoberfläche erreicht werden soll.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein

Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffkörpers aus einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Kunststoff mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung durch die Verfahrensschritte

- a) Beschichtung eines Substrates mittels Rakeln, Fluten oder Tauchen mit einer Lackzusammensetzung, enthaltend einen Haftvermittler auf Silicium-Basis und anorganische Partikel im Gewichts-Verhältnis von 1 zu 9 bis 9 zu 1 in einem Lösemittel, das gegebenenfalls zusätzlich Verlaufhilfsmittel enthalten kann,
- b) Trocknen der Lackzusammensetzung auf dem Substrat, wodurch man das beschichtete Substrat erhält,

- c) Verwendung einer oder mehrerer derart beschichteter Substrate zum Aufbau, einer Polymerisationskammer, wobei die beschichteten Seiten im Innern der Kammer liegen,
- d) Einfüllen einer polymerisationsfähigen Flüssigkeit aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren gegebenenfalls mit polymerem Anteil in die Polymerisationskammer,
- e) Radikalische Polymerisation der polymerisationsfähigen Flüssigkeit in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, wobei die innen liegende anorganische Beschichtung vom Substrat in bzw. auf die Oberflächen des radikalisch polymerisierten Kunststoffes bzw. des Kunststoffkörpers übergeht und
- f) Entnahme des beschichteten Kunststoffkörpers mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung aus der Polymerisationskammer.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Kunststoffkörper mit verbesserten Eigenschaften in Bezug auf die Scheuerfestigkeit der Oberfläche erhalten. Es können weiterhin sehr gleichmäßige Schichtdicken der anorganischen Beschichtungen und eine hohe Gleichmäßigkeit der Oberflächen erzielt werden.

### **Ausführung der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein

Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffkörpers aus einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Kunststoff mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung.

Unter einem Kunststoffkörper ist jeder Kunststoff-Gegenstand in praktisch beliebiger Gestalt zu verstehen, der im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens zugänglich ist. Bevorzugte Kunststoffkörper können z. B. die Gestalt von flachen Platten aufweisen. Es sind jedoch auch andere Kunststoffkörper wie Wellplatten, Würfel, Quader, runde Stäbe etc. denkbar. Der Kunststoffkörper kann z. B. einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa, bevorzugt mindestens 2000 MPa aufweisen. Platten können mit z. B. eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm, insbesondere 3 bis 30 mm aufweisen. Übliche Abmessungen z.B. für massive Platten liegen im Bereich von 3 x 500 bis 2000 x 2000 bis 6000 mm (Dicke x Breite x Länge).

Die anorganische Beschichtung kann je nach Einsatzzweck ein- oder mehrseitig erfolgen. Bei flachen Platten wird man bevorzugt eine oder beide der großen Flächen beschichten. Es ist jedoch auch möglich auch die kleineren Kantenflächen zu beschichten oder eine Rundum-Beschichtung aller Flächen vorzunehmen.

Das Verfahren umfaßt zumindest die Verfahrensschritte a) bis f)

- a) Beschichtung eines Substrates mittels Rakeln, Fluten oder Tauchen mit einer Lackzusammensetzung, enthaltend einen Haftvermittler auf Silicium-Basis und anorganische Partikel im Gewichts-Verhältnis von 1 zu 9 bis 9 zu 1 in einem Lösemittel, das gegebenenfalls zusätzlich Verlaufhilfsmittel enthalten kann,

Unter einem Substrat ist zunächst ein praktisch beliebiger Gegenstand in Bezug auf Form und Material zu verstehen, sofern sich dieser für die Zwecke der Erfindung eignet. Insbesondere muß das Substrat beschichtbar sein und sich für den Aufbau einer Polymerisationskammer eignen. Hierzu eignen sich

insbesondere flache Platten aus einem harten, festen Werkstoff, wie z. B. Keramik, Metall oder besonders bevorzugt Glas. Platten aus Kunststoff oder Kunststofffolien können ebenfalls geeignet sein. Insbesondere können Kunststofffolien aus Polyethylenterephthalat geeignet sein. Folien können um für den Aufbau einer Polymerisationskammer geeignet zu sein, auf einem harten Substrat, z. B. auf eine Glasplatte aufgelegt, geklebt oder aufgezogen sein.

Das Substrat kann aus einem Kunststoff bestehen. Hierzu gehören insbesondere Polycarbonate, Polystyrole, Polyester, beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), die auch mit Glykol modifiziert sein können, und Polybutylenterephthalat (PBT), cycloolefinische Copolymere (COC), Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere und/oder Poly(meth)acrylate.

Bevorzugt sind hierbei Polycarbonate, cycloolefinische Polymere und Poly(meth)acrylate, wobei Poly(meth)acrylate besonders bevorzugt sind.

Polycarbonate sind in der Fachwelt bekannt. Polycarbonate können formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden. Sie sind leicht zugänglich durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern durch Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen.

Hierbei sind Polycarbonate bevorzugt, die sich von Bisphenolen ableiten. Zu diesen Bisphenolen gehören insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan (Bisphenol B), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol C), 2,2'-Methyldiphenol (Bisphenol F), 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A).

Üblich werden derartige aromatische Polycarbonate durch Grenzflächenpolykondensation oder Umesterung hergestellt, wobei Einzelheiten in Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648–718 dargestellt sind.

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden die Bisphenole als wäßrige, alkalische Lösung in inerten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol oder Tetrahydrofuran, emulgiert und in einer Stufenreaktion mit Phosgen umgesetzt. Als Katalysatoren gelangen Amine, bei sterisch gehinderten Bisphenolen auch Phasentransferkatalysatoren zum Einsatz. Die resultierenden Polymere sind in den verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich.

Über die Wahl der Bisphenole können die Eigenschaften der Polymere breit variiert werden. Bei gleichzeitigem Einsatz unterschiedlicher Bisphenole lassen sich in Mehrstufen-Polykondensationen auch Block-Polymere aufbauen.

Cycloolefinische Polymere sind Polymere, die unter Verwendung von cyclischen Olefinen, insbesondere von polycyclischen Olefinen erhältlich sind.

Cyclische Olefine umfassen beispielsweise monocyclische Olefine, wie Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten sowie Alkylderivate dieser monocyclischen Olefine mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl oder Propyl, wie beispielsweise Methylcyclohexen oder Dimethylcyclohexen, sowie Acrylat- und/oder Methacrylatderivate dieser monocyclischen Verbindungen. Darüber hinaus können auch Cycloalkane mit olefinischen Seitenketten als cyclische Olefine verwendet werden, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat.

Bevorzugt sind verbrückte, polycyclische Olefinverbindungen. Diese polycyclischen Olefinverbindungen können die Doppelbindung sowohl im Ring aufweisen, es handelt sich hierbei um verbrückte polycyclische Cycloalkene, als auch in Seitenketten. Hierbei handelt es sich um Vinylderivate, Allyloxycarboxyderivate und (Meth)acryloxyderivate von polycyclischen Cycloalkanverbindungen. Diese Verbindungen können des weiteren Alkyl-, Aryl- oder Aralkylsubstituenten aufweisen.

Beispielhafte polycyclische Verbindungen sind, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien (2,5-Norbornadien), Ethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethylnorbornen), Ethylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (Ethyliden-2-norbornen), Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, Bicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien, Tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-decen, Tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3,8-decen-(3,8-dihydrodicyclopentadien), Tricyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-undecen, Tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen, Ethyliden-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen, Methyloxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen, Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen, Pentacyclo[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>3,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]-3-pentadecen, Pentacyclo[6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadecen, Hexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-heptadecen, Dimethylhexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-heptadecen, Bis(allyloxycarboxy)tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decan, Bis(methacryloxy)tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decan, Bis(acryloxy)tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-decan.

Die cycloolefinischen Polymere werden unter Verwendung von zumindest einer der zuvor beschriebenen cycloolefinischen Verbindungen, insbesondere der polycyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen hergestellt. Darüber hinaus können bei der Herstellung der cycloolefinischen Polymere weitere Olefine

verwendet werden, die mit den zuvor genannten cycloolefinischen Monomeren copolymerisiert werden können. Hierzu gehören u.a. Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Methylpenten, Styrol und Vinyltoluol.

Die meisten der zuvor genannten Olefine, insbesondere auch die Cycloolefine und Polycycloolefine, können kommerziell erhalten werden. Darüber hinaus sind viele cyclische und polycyclische Olefine durch Diels-Alder-Additionsreaktionen erhältlich.

Die Herstellung der cycloolefinischen Polymere kann auf bekannte Art und Weise erfolgen, wie dies u.a. in den japanischen Patentschriften 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 und 19761/1987 und den japanischen Offenlegungsschriften Nr. 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 271308/1986, 221118/1988 und 180976/1990 und in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 6 610 851, EP-A-0 6 485 893, EP-A-0 6 407 870 und EP-A-0 6 688 801 dargestellt ist.

Die cycloolefinischen Polymere können beispielsweise unter Verwendung von Aluminiumverbindungen, Vanadiumverbindungen, Wolframverbindungen oder Borverbindungen als Katalysator in einem Lösungsmittel polymerisiert werden.

Es wird angenommen, daß die Polymerisation je nach den Bedingungen, insbesondere dem eingesetzten Katalysator, unter Ringöffnung oder unter Öffnung der Doppelbindung erfolgen kann.

Darüber hinaus ist es möglich, cycloolefinische Polymere durch radikalische Polymerisation zu erhalten, wobei Licht oder ein Initiator als Radikalbildner verwendet wird. Dies gilt insbesondere für die Acryloylderivate der Cycloolefine und/oder Cycloalkane. Diese Art der Polymerisation kann sowohl in Lösung als auch in Substanz erfolgen.



Ein weiteres bevorzugtes Kunststoffsubstrat umfasst Poly(meth)acrylate. Diese Polymere werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die (Meth)acrylate enthalten. Diese wurden zuvor dargelegt, wobei, je nach Herstellung, sowohl monofunktionelle als auch polyfunktionelle (Meth)acrylate verwendet werden können.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Beispiele hierfür wurden insbesondere unter Komponente E) näher ausgeführt.

Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Die Polymerisation wird im allgemeinen mit bekannten Radikalinitiatoren gestartet, die insbesondere unter Komponente D) beschrieben sind. Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die zuvor genannten Polymere können einzeln oder als Mischung verwendet werden. Hierbei können auch verschiedene Polycarbonate, Poly(meth)acrylate

oder cycloolefinische Polymere eingesetzt werden, die sich beispielsweise im Molekulargewicht oder in der Monomerzusammensetzung unterscheiden.

Des weiteren können die Kunststoffsubstrate durch Gusskammerverfahren erzeugt werden. Hierbei werden beispielsweise geeignete (Meth)acrylmischungen in einer Form gegeben und polymerisiert. Derartige (Meth)acrylmischungen weisen im allgemeinen die zuvor dargelegten (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat auf. Des weiteren können die (Meth)acrylmischungen die zuvor dargelegten Copolymere sowie, insbesondere zur Einstellung der Viskosität, Polymere, insbesondere Poly(meth)acrylate, enthalten.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  der Polymere, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden, ist im allgemeinen höher als das Molekulargewicht von Polymeren, die in Formmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich eine Reihe bekannter Vorteile. Im allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Polymeren, die durch Gusskammerverfahren hergestellt werden im Bereich von 500 000 bis 10 000 000 g/mol, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bevorzugte Kunststoffsubstrate, die nach dem Gusskammerverfahren hergestellt wurden, können von Cyro Inc. USA kommerziell unter dem Handelsnamen ®Acrylite erhalten werden.

Darüber hinaus können die Substrate sofern sie aus Kunststoff bestehen übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäureester,

Phosphorsäuredieester und Phosphorsäuremonoester, Phosphite, Phosphorinane, Phospholane oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Die Menge an Zusatzstoffen ist jedoch auf den Anwendungszweck beschränkt.

Besonders bevorzugte Formmassen, die Poly(meth)acrylate umfassen, sind unter dem Handelsnamen ®Acrylite von der Fa. Cyro Inc. USA kommerziell erhältlich. Bevorzugte Formmassen, die cycloolefinische Polymere umfassen, können unter dem Handelsnamen ®Topas von Ticona und ®Zeonex von Nippon Zeon bezogen werden. Polycarbonat-Formmassen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Makrolon von Bayer oder ®Lexan von General Electric erhältlich.

Besonders bevorzugt umfasst das Kunststoffsubstrat mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Substrats, Poly(meth)acrylate, Polycarbonate und/oder cycloolefinische Polymere. Besonders bevorzugt bestehen die Kunststoffsubstrate aus Polymethylmethacrylat, wobei das Polymethylmethacrylat übliche Additive enthalten kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können Kunststoffsubstrate eine Schlagzähigkeit gemäß ISO 179/1 von mindestens 10 kJ/m<sup>2</sup>, bevorzugt mindestens 15 kJ/m<sup>2</sup> aufweisen.

Die Form sowie die Größe des Kunststoffsubstrats sind nicht wesentlich für die vorliegende Erfindung. Im allgemeinen werden häufig platten- oder tafelförmige Substrate eingesetzt, die eine Dicke im Bereich von 1 mm bis 200 mm, insbesondere 5 bis 30 mm aufweisen.

Die Lackzusammensetzung, enthält einen Haftvermittler und anorganische Partikel im Gewichts-Verhältnis von 1 zu 9 bis 9 zu 1.

Der Haftvermittler kann aus kolloidal gelösten SiO<sub>2</sub> Partikeln oder aus Silankondensaten bestehen. Bevorzugt sind 1 -2 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 2,5 bis 7,5 Gew.-% weiterer anorganischer Partikeln in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch, das gegebenenfalls zusätzlich Verlaufhilfsmittel und Wasser enthalten. Das Verlaufhilfsmittel kann z. B. in einer Konzentration von 0,01 bis 2 bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Andere Bindemittel oder polymerisierende organische Komponenten sind bevorzugt nicht oder wenn überhaupt nur in geringen, unkritischen Mengen enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff anorganisch, dass der Kohlenstoffanteil der anorganischen Beschichtung maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 17 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der anorganischen Beschichtung (a), beträgt. Diese Größe kann mittels Elementaranalyse bestimmt werden.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können auch Silankondensate eingesetzt werden, die kolloidal gelöste SiO<sub>2</sub>-Partikel enthalten. Derartige Lösungen können nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, wobei insbesondere Tetraalkoxysilane und/oder Tetrahalogensilane kondensiert werden.

Üblich werden aus den zuvor genannten Silanverbindungen wasserhaltige Beschichtungsmittel dargestellt, indem man siliciumorganischen Verbindungen, mit einer zur Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, d.h. > 0,5 Mol Wasser

pro Mol der zur Hydrolyse vorgesehenen Gruppen, wie z.B. Alkoxygruppen hydrolysiert, vorzugsweise unter Säurekatalyse. Als Säuren können z.B. anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure usw., oder organische Säuren, wie Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren usw., oder saure Ionenaustauscher zugesetzt werden, wobei der pH der Hydrolysereaktion in der Regel zwischen 2 und 4,5, vorzugsweise bei 3 liegt.

Die Beschichtungszusammensetzung enthält bevorzugt anorganische Teilchen in Form von 1 bis 2, bevorzugt 1,2 bis 1,8 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 2,5 bis 7,5, bevorzugt 3 bis 7, besonders bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% Antimon-Zinn-Oxid-Teilchen in Wasser als Lösemittel. Der pH-Wert ist bevorzugt alkalisch eingestellt, damit die Partikeln nicht agglomerieren. Die Teilchengrösse dieser Oxid-Partikel ist unkritisch, wobei jedoch die Transparenz von der Partikelgröße abhängig ist. Bevorzugt weisen die Partikel höchstens eine Größe von 300 nm auf, wobei sie insbesondere in einem Bereich von 1 bis 200 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm liegen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die kolloidale Lösung vorzugsweise bei einem pH-Wert größer oder gleich 7,5, insbesondere größer oder gleich 8 und besonders bevorzugt größer oder gleich 9 aufgetragen.

Basische kolloidale Lösungen sind preiswerter als saure Lösungen. Darüber hinaus sind basische kolloidale Lösungen von Oxid-Partikel besonders einfach und über eine lange Zeit lagerfähig.

Die zuvor beschriebenen Beschichtungsmittel können kommerziell unter dem Handelsnamen ®Ludox (Fa. Grace, Worms); ®Levasil (Fa. Bayer, Leverkusen); ®Klebosol, (Fa. Clariant) erhalten werden.

Bevorzugt ist auch um eine gute Verteilung der Partiklen zu begünstigen, zusätzlich das erwähnte Verlaufhilfsmittel enthalten, z. B. in einer Konzentration von 0,1 bis 1, bevorzugt 0,3 bis 0,5 Gew.-%.

Die Lackzusammensetzung kann vor Gebrauch aus einzelnen Komponenten, gemischt werden.

Man kann z. B. eine handelsübliche 10 bis 15 %-ige Antimon-Zinn-Oxid-Lösung bzw. Suspension in Wasser (Lösung 1) verwenden und diese mit einer gebrauchsfähig eingestellten Kieselol-Lösung (Lösung 2) und einer Verdünnungslösung (Lösung 3) mischen.

Die Kieselol-Lösung kann zunächst in konzentrierter Form z. B.  $\text{SiO}_2$  Partikeln im Größenbereich von 10 bis 100 nm, bevorzugt 7 bis 50 nm enthalten und in Form einer 20 bis 30 %-igen alkalisch eingestellten, wäßrigen Lösung bzw. Suspension vorliegen. Man kann die konzentrierte Lösung wiederum etwa 30 %-ig in  $\text{H}_2\text{O}$  als gebrauchsfähige Lösung (Lösung 2) einstellen. Bevorzugt setzt man ein Verteilungs- bzw. ein Verlaufhilfsmittel hinzu. Geeignet sind z. B. Tenside, bevorzugt ist der Zusatz von [Fettalkohol+3-Ethylenoxid, Genapol X 80],

Neben dem Verlaufhilfsmittel mit anionischen Gruppen kann die Beschichtungszusammensetzung weitere Verlaufhilfsmittel, zum Beispiel nichtionische Verlaufhilfsmittel umfassen. Hiervon sind insbesondere Ethoxylate bevorzugt, wobei insbesondere Ester sowie Alkohole und Phenole

mit Ethoxygruppen eingesetzt werden können. Hierzu gehören unter anderem Nonylphenoethoxylate.

Die Ethoxylate umfassen insbesondere 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen. Der hydrophobe Rest der ethoxylierten Alkohole und Ester umfasst vorzugsweise 1 bis 40, vorzugsweise 4 bis 22 Kohlenstoffatome, wobei sowohl lineare als auch verzweigte Alkohol- und/oder Esterreste eingesetzt werden können.

Derartige Produkte können kommerziell beispielsweise unter dem Handelsnamen ®Genapol X80 erhalten werden.

Die Zugabe an nichtionischem Verlaufshilfsmittel ist auf eine Menge beschränkt, die im wesentlichen keine nachteilige Wirkung auf die antistatische Beschichtung zeigt. Im allgemeinen wird der Beschichtungszusammensetzung 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Verlaufshilfsmittel zugegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

Als Verdünnungsmittel (Lösung 3) kann man vollentmineralisiertes H<sub>2</sub>O (VE-Wasser), das mit NaOH auf etwa pH 9,0 eingestellt wurde verwenden. Zweckmäßiger Weise kann auch hier ein Verlaufshilfsmittel enthalten sein.

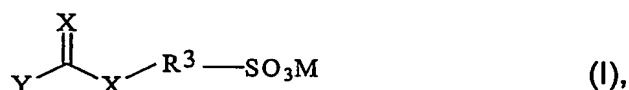
Verlaufshilfsmittel mit mindestens einer anionischen Gruppe sind in der Fachwelt bekannt, wobei diese Verlaufshilfsmittel im allgemeinen Carboxy-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen aufweisen. Vorzugsweise umfassen diese Verlaufshilfsmittel mindestens eine Sulfonatgruppe. Verlaufshilfsmittel mit mindestens einer anionischen Gruppe umfassen anionische Verlaufshilfsmittel und amphotere Verlaufshilfsmittel, die neben einer anionischen Gruppe auch

eine kationische Gruppe umfassen. Hiervon sind anionische Verlaufshilfsmittel bevorzugt. Mit anionischen Verlaufshilfsmitteln ist insbesondere die Herstellung von umformbaren Kunststoffkörpern möglich.

Vorzugsweise umfassen die Verlaufshilfsmittel mit mindestens einer anionischen Gruppe 2 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome, wobei der organische Rest sowohl aliphatische als auch aromatische Gruppen enthalten kann. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden anionische Verlaufshilfsmittel eingesetzt, die einen Alkyl- oder einen Cycloalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfassen.

Die Verlaufshilfsmittel mit mindestens einer anionischen Gruppe können weitere polare Gruppen, beispielsweise Carboxy-, Thiocarboxy- oder Imino-, Carbonsäureester-, Kohlensäureester-, Thiocarbonsäureester-, Dithiocarbosäureester- Thiokohlensäureester-, Dithiokohlensäureester- und/oder Dithiokohlensäureamidgruppen aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Verlaufshilfsmittel der Formel (I) eingesetzt



worin X unabhängig ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom, Y eine Gruppe der Formel  $\text{OR}^2$ ,  $\text{SR}^2$  oder  $\text{NR}^2$ , worin  $\text{R}^2$  unabhängig eine Alkylgruppe mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^3$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und M ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallion, insbesondere Kalium oder Natrium, oder ein Ammoniumion darstellt.



Im allgemeinen wird der Beschichtungszusammensetzung 0,01 bis 1 Gew.-, insbesondere 0,03 bis 0,1 Gew.-% eines oder mehrerer Verlaufshilfsmittel mit mindestens einer anionischen Gruppe zugegeben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung.

Derartige Verbindungen können insbesondere von Raschig AG unter dem Handelsnamen Raschig OPX® oder Raschig DPS® erhalten werden und z. B. in einer Konzentration von 0,1 bis 1, bevorzugt 0,4 bis 0,6 Gew.-% enthalten sein.

Um eine einsatzbereite Beschichtungszusammensetzung zu erhalten mischt man bevorzugt zunächst die Lösungen 2 und 3, Z. B. im Verhältnis 1 zu 1 bis 1 zu 2, z. B. 1 zu 1,5, und das Gemisch dann mit Lösung 1, im Verhältnis von etwa 1 zu 1.

- a) Trocknen der Lackzusammensetzung auf dem Substrat, wodurch man das beschichtete Substrat erhält.

Nach der Beschichtung eines Substrates, z. B. einer Glasplatte, mittels Rakeln, Fluten, Tauchen trocknet man die Lackzusammensetzung. Dies kann z. B. im Temperaturbereich von 50 bis 200, bevorzugt von 80 bis 120 °C geschehen, wobei die Temperatur der Temperaturbeständigkeit des Substrat anzupassen ist. In der Regel ist eine Trocknungszeit von 0,1 bis 5, bevorzugt 2 bis 4 Stunden ausreichend, um eine nahezu vollständig ausgehärtete Beschichtung zu erhalten. Man kann nach der Trockenphase noch eine Standphase, z. B. 12 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur, anschließen, um eine vollständige

Aushärtung zu gewährleisten, bevor die beschichteten Substrate weiterverwendet werden.

Da die Lackschicht aus einer Lösung entstanden ist, die einen Feststoffanteil aus anorganischen Partikeln aufweist, besteht die Schicht aus einem kontinuierlichen dreidimensionalen Netzwerk, das aus kugelartigen Strukturen aufgebaut ist und zwangsläufig einen gewissen Hohlraumanteil aufweist. Dieser Strukturaufbau ist aus der EP-A 0 193 269 bekannt.

- b) Verwendung einer oder mehrerer derart beschichteter Substrate zum Aufbau einer Polymerisationskammer wobei beschichtete Seiten im Innern der Kammer liegen.

Man kann nun eines oder mehrere der im vorigen Verfahrensschritt beschichteten Substrate zum Aufbau einer Polymerisationskammer verwenden. Unter einer Polymerisationskammer ist ein abgedichteter Raum zu verstehen, in den ein flüssiges polymerisationsfähiges Gemisch gefüllt werden kann und in dem dieses solange polymerisiert werden kann, bis man einen polymerisierten Kunststoffkörper erhält, den man nach Öffnen der Kammer als Festkörper entnehmen kann. Polymerisationskammern sind hinlänglich bekannt z. B. aus der Herstellung von gegossenem Polymethylmethacrylat (s. z. B. DE 25 44 245, EP-B 570 782 oder EP-A 656 548).

Hat man im vorhergehenden Verfahrensschritt z. B. eine Glasplatte einseitig durch Fluten beschichtet, kann man diese nun, mit der beschichteten Seite nach Innen, zum Aufbau einer Polymerisationskammer verwenden, die aus zwei in einem Abstand voneinander gegenüberliegenden, planparallelen Glasplatten besteht. Die weitere, zweite Glasplatte kann in diesem Fall eine normale, unbeschichtete Platte sein. Der Abstand wird durch entsprechende

Seitenteile, bzw. Rahmen gewährleistet. Aus der Herstellung von gegossenem Polymethylmethacrylat sind insbesondere Polymerisationskammer aus zwei Glasplatten mit einer umlaufenden elastischen Schnur zur Abdichtung bekannt. Die Elastizität der Schnur dient dem Ausgleich des Schrumpfes während der Polymerisation. Die Kammer wird durch entsprechende Klammern fest zusammengehalten. Es sind Öffnungen zum Einfüllen und zur Entlüftung vorhanden.

- c) Einfüllen einer polymerisationsfähigen Flüssigkeit aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren gegebenenfalls mit polymerem Anteil und ggf. darin dispergierten Feststoffen in die Polymerisationskammer.

Man füllt nun eine polymerisationsfähige Flüssigkeit aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren gegebenenfalls mit polymerem Anteil in die Polymerisationskammer. Geeignet sind im Prinzip alle im Kammerverfahren polymerisationsfähigen Flüssigkeiten, bzw. Monomeren oder Monomeren/Polymeren-Gemische. Die polymerisationsfähige Flüssigkeit kann weitere lösliche oder unlösliche Zusatzstoffe wie z. B. Pigmente, Füllstoffe, UV-Absorber enthalten. Es können z. B. auch Schlagzähmodifizierer oder Lichtstreueteilchen aus mehrschalig aufgebauten und/oder vernetzten Kunststoffteilchen enthalten sein.

Radikalisch polymerisierbare Monomere sind z. B. Monomere mit einer oder mehreren vinylischen Gruppe, z. B. Methylmethacrylat, weitere Ester der Methacrylsäure, z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise  $\alpha$ -Methylstyrol oder p-Methylstyrol. Vernetzende Monomere, wie z. B. Triallylcyanurat, Allylmethacrylat oder Di-(Meth)acrylate, können ebenfalls,

bevorzugt jedoch nur in geringeren Mengen, z. B. 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten sein.

Es kann sich um eine homogene Lösung z. B. aus 100 % Methylmethacrylat handeln oder um eine Monomermischung, z. B. überwiegend, 80 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 bis 20 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere, wie z. B. Methylacrylat. Die Lösung bzw. das Monomergemisch kann polymere Anteile aufweisen, beispielsweise kann ein Gemisch aus 70 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 bis 30 Gew.-% Polymethylmethacrylat eingefüllt werden.

- d) Radikalische Polymerisation der polymerisationsfähigen Flüssigkeit in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, wobei die innen liegende anorganische Beschichtung vom Substrat in bzw. auf die Oberflächen des radikalisch polymerisierten Kunststoffes bzw. des Kunststoffkörpers übergeht.

Man setzt der polymerisationsfähigen Lösung bzw. dem Gemisch aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren gegebenenfalls mit polymerem Anteil bevorzugt vor dem Einfüllen in Polymerisationskammer einen Polymerisationsinitiator in gleichmäßiger Verteilung zu. Anschließend kann man die polymerisationsfähige Flüssigkeit zum Kunststoff z. B. bei 40 bis 80 °C polymerisieren.

Beispielhaft für Polymerisationsinitiatoren seien genannt: Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), Redox-Systeme, wie beispielsweise die Kombination von tertiären Aminen mit Peroxiden oder bevorzugt Peroxide (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer,

Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978). Beispiele geeigneter Peroxid-Polymerisationsinitiatoren sind Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperisononanoat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Dibenzoylperoxid oder 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan. Man kann auch bevorzugt die Polymerisation mit einem Gemisch verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, beispielsweise Dilauroylperoxid und 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten. Die eingesetzten Mengen an Polymerisationsinitiator liegen im allgemeinen bei 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Monomerengemisch.

Die Polymerisation wird gewöhnlich in einer solchen Anordnung der Kammern durchgeführt, welche eine Temperaturkontrolle bzw. Wärmeabfuhr gewährleistet, so können die - etwa horizontal in Gestellen liegenden - Kammern beispielsweise in Heißluftöfen mit hoher Luftgeschwindigkeit, in Autoklaven unter Anwendung von Sprühwasser oder in wassergefüllten Becken unter Polymerisationsbedingungen gehalten werden. Die Polymerisation wird durch Erwärmen in Gang gebracht. Zur Abführung der beträchtlichen Polymerisationswärme, speziell im Gelbereich, ist gezieltes Kühlen notwendig. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 15 und 70 °C bei Normaldruck. Im Autoklaven betragen sie zweckmäßig ca. 90 bis 100 °C. Die Verweilzeit der Polymerisationskammer im Temperiermedium variiert entsprechend der Art und Weise des Polymerisationsansatzes und der Durchführung zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen.

Neben dem Polymerisationsinitiator können weitere Zusatzstoffe wie z. B. Molekulargewichtsregler, z. B. Dodecylmercaptan, zugegeben werden.

Bevorzugt wird jedoch ohne Molekulargewichtsregler polymerisiert, um hohe Molekulargewichte zu realisieren.

Im Interesse einer möglichst weitgehenden Umsetzung (> 99 % Polymerisat) sollte die Temperatur gegen Ende des Polymerisationsvorgangs noch einmal für kurze Zeit erhöht werden, beispielsweise auf über 100 °C, etwa auf 120 °C. Man läßt zweckmäßigerweise langsam abkühlen, wobei sich die Polymerisatplatten von den Formplatten trennen und entnommen werden können.

Bei Befüllen der Polymerisationskammer mit der Monomer-Flüssigkeit dringt diese in die Hohlräume der Beschichtung des Substrates ein. SiO<sub>2</sub> und Antimon-Zinn-Oxid kann z. B. in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes vorliegen. Während der Polymerisation kommt es daher zu einer gewissen Durchdringung der anorganischen Schicht mit dem entstehenden Polymer des Kunststoffkörpers. Es entsteht somit eine Beschichtungsstruktur, die sich strukturell von nachträglich aufgetragenen Beschichtungen wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, unterscheidet.

Gegebenenfalls kann noch ein sogenanntes „Tempern“ erfolgen, bei dem die Kunststoffkörper nach der Polymerisation bevorzugt noch in der Polymerisationskammer belassen werden und nach dem Abkühlen nochmals für z. B. 2 bis 8 Stunden auf 40 bis 120°C erhitzt werden. Dadurch kann Restmonomeres entweichen und innere Spannungen im Kunststoffkörper können gesenkt werden.

- e) Entnahme des beschichteten Kunststoffkörpers mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung aus der Polymerisationskammer.

Nach der Demontage bzw. dem Öffnen der Polymerisationskammer kann der Kunststoffkörpers mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung entnommen werden. Bevorzugt wird eine Polymethylmethacrylat-Kunststoffplatte mit ein- oder zweiseitiger elektrisch leitfähiger Beschichtung hergestellt.

### **Kunststoffkörper**

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Kunststoffkörper weist bevorzugt eine elektrisch leitfähige Beschichtung mit einem Oberflächenwiderstand von kleiner/gleich  $10^{10} \Omega$ , bevorzugt kleiner/gleich  $10^7 \Omega$  auf. Ein Tyndall-Effekt, der auf eine Trübung hinweist ist nicht erkennbar. Regenbogen-Interferenzeffekte, die auf eine ungleichmäßige Schichtverteilung hindeuten, sind auf den beschichteten Oberflächen kaum oder gar nicht auszumachen. Die Bestimmung des Oberflächenwiderstands der Beschichtung kann z. B. nach DIN EN 613402 / IEC 61340 mit einem Ohmmeter der Fa. Wolfgang Warmbier, Modell SRM-110 durchgeführt werden.

Der Kunststoffkörper besteht bevorzugt aus einem Polymethylmethacrylat, d. h. einem Polymerisat, das überwiegend aus Methylmethacrylat aufgebaut ist, oder einem Polystyrol. Der Kunststoff kann Zusatz und Hilfsstoffe wie Schlagzähmodifizierer, Pigmente, Füllstoffe, UV-Absorber etc. enthalten. Der Kunststoffkörper kann auch transluzent oder transparent sein.

Die Schichtdicke der elektrisch leitfähigen Beschichtung liegt im Bereich von 200 – 5000, bevorzugt 250 bis 1000, besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 400 nm.

Der Kunststoffkörper weist auf der anorganisch beschichteten Fläche eine Scheuerfestigkeit nach DIN 53 778 von mindestens 10 000, bevorzugt mindestens 12 000, insbesondere mindestens 15 000 Zyklen auf.

Die Bestimmung der Haftung der Beschichtung gemäß dem Nassscheuertest nach DIN 53778 kann z. B. mit einem Nassscheuertestgerät der Fa. Gardner, Modell M 105/A durchgeführt werden.

Der Kunststoffkörper kann verwendet werden z. B. für Einhausungen, für die Ausstattung von Reinräumen, für Maschinenabdeckungen, für Inkubatoren, für Displays, für Bildschirme und Bildschirmabdeckungen, für Rückprojektionsschirme, für medizinische Apparaturen und für Elektrogeräte.

### **Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung**

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Kunststoffkörpern mit einer Beschichtungsstruktur, die sich strukturell von nachträglich aufgetragenen Beschichtungen wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, unterscheidet.

Die vom beschichteten Substrat auf den polymeren Kunststoffkörper während dessen Polymerisation transferierte Beschichtung ist von hoher Qualität. Ein Tyndall-Effekt, der auf eine Trübung hinweisen würde ist nicht erkennbar. Regenbogen-Interferenzeffekte, die auf eine ungleichmäßige Schichtverteilung hindeuten, sind auf der beschichteten Oberflächen kaum oder gar nicht auszumachen. Die Abriebfestigkeit ist gegenüber konventionell beschichteten Kunststoffkörpern erhöht.



## Beispiele

### Beispiel 1

25 Gewichtsteile eines anionischen Kiesel sols (Feststoffgehalt 30 %; ®Levasil erhältlich von Bayer AG) wurden mit 0,4 Gewichtsteile eines ethoxylierten Fettsäurealkohols (®Genapol X80) mit vollentsalztem Wasser zu 100 Gewichtsteilen ergänzt und mit einer Lösung, bestehend aus 0,5 Gewichtsteile (O-Ethyl-dithiokohlensäure-(3-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz; ®Raschig OPX erhältlich von Raschig AG) mit wässriger NaOH-Lösung bei einem pH-Wert von 9 zu 100 Gewichtsteilen ergänzt, im Verhältnis 1 : 1,5 gemischt.

50 Gewichtsteile dieser ersten Lösung wurden mit 50 Gewichtsteilen einer Antimon-Zinn-Oxid-Lösung (12 % ig in Wasser; erhältlich von Leuchtstoffwerk Breitung GmbH) gemischt.

Das so hergestellte Beschichtungsmittel wurde sodann im Flutverfahren auf eine Glasscheibe appliziert und für 3 h bei 100 °C getrocknet. Die beschichteten Glasscheiben wurden für den Bau einer Polymerisationskammer eingesetzt. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurde die Beschichtung auf die PMMA-Oberfläche übertragen.

Die Bestimmung der Schichtdicke der extrem dünnen Schichten kann mittels Dünnschnitt im Transmissionselektronenmikroskop erfolgen. Die Dicke der Schicht lag in Abhängigkeit von der Flutrichtung im Bereich von 350 bis 400 nm.

Die Bestimmung der Haftung der Beschichtung wurde gemäß dem Nassscheuertest nach DIN 53778 mit einem Nassscheuertestgerät der Fa. Gardner, Modell M 105/A durchgeführt. Es wurde ein Wert von 20000 Zyklen bei einer Schichtdicke von insgesamt 350 nm bestimmt.

Die Bestimmung des Oberflächenwiderstands der Beschichtung wurde nach DIN EN 613402 / IEC 61340 mit einem Ohmmeter der Fa. Wolfgang Warmbier, Modell SRM-110 durchgeführt. Es wurde ein Wert von  $10^6 \Omega$  bei einer Schichtdicke von insgesamt 350 nm bestimmt.

Die Platte zeigte gute optische Eigenschaften.

#### Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch das Beschichtungsmittel direkt auf die PMMA-Platte mittels Fluten appliziert wurde. Die so beschichtete Platte wurde anschließend 30 min bei 80°C getrocknet.

Die Haftung der Beschichtung erwies sich als nicht dauerhaft und konnte mittels eines herkömmlichen Wischtuchs durch mehrfaches Reiben von der PMMA-Platte abgelöst werden.

#### Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die PMMA-Platte zunächst mit einer haftvermittelnden Schicht (PLEX 9008L, erhältlich bei Fa. Röhm GmbH & Co. KG) ausgerüstet und anschließend das Beschichtungsmittel im Flutverfahren appliziert wurde. Die so beschichtete Platte wurde anschließend 30 min bei 80°C getrocknet.

Die Haftung der Beschichtung erwies sich als nicht dauerhaft und konnte mittels eines herkömmlichen Wischtuchs durch mehrfaches Reiben von der PMMA-Platte abgelöst werden.

### Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Zusammensetzung des Beschichtungsmittels dahingehend geändert wurde, dass die Antimon-Zinn-Oxid-Lösung (12 % ig in Wasser; erhältlich von Leuchtstoffwerk Breitung GmbH) direkt auf die Glasplatte appliziert wurde. Dabei war es nicht möglich einen gleichmäßigen Verlauf der Beschichtung zu erhalten.

Die Übertragung der Beschichtung auf die PMMA-Platte war ungleichmäßig. Zum Teil traten starke Interferenzen in Form von Regenbogenfarben auf, was auf Schichtdicken-schwankungen der Beschichtung hinweist.

### Vergleichsbeispiel 4

Das Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Zusammensetzung des Beschichtungsmittels dahingehend geändert wird, dass 95 Gewichtsteile der ersten Lösung und 5 Gewichtsanteile der Antimon-Zinn-Oxid-Lösung (12 % ig in Wasser; erhältlich von Leuchtstoffwerk Breitung GmbH) eingesetzt werden.

Nach dem Übertragen der Beschichtung auf die PMMA-Platten zeigen die beschichteten Platten Trübungen (Tyndall-Effekt). Der Oberflächenwiderstand beträgt  $> 10^9 \Omega$ .

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffkörpers aus einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Kunststoff mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung durch die Verfahrensschritte
  - a) Beschichtung eines Substrates mittels Rakeln, Fluten oder Tauchen mit einer Lackzusammensetzung, enthaltend einen Haftvermittler auf Silicium-Basis und anorganische Partikel im Gewichts-Verhältnis von 1 zu 9 bis 9 zu 1 in einem Lösemittel, das gegebenenfalls zusätzlich Verlaufhilfsmittel enthalten kann,
  - b) Trocknen der Lackzusammensetzung auf dem Substrat, wodurch man das beschichtete Substrat erhält,
  - c) Verwendung einer oder mehrerer derart beschichteter Substrate zum Aufbau, einer Polymerisationskammer, wobei die beschichteten Seiten im Innern der Kammer liegen,
  - d) Einfüllen einer polymerisationsfähigen Flüssigkeit aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren gegebenenfalls mit polymerem Anteil in die Polymerisationskammer,
  - e) Radikalische Polymerisation der polymerisationsfähigen Flüssigkeit in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, wobei die innen liegende anorganische Beschichtung vom Substrat in bzw. auf die Oberflächen des radikalisch polymerisierten Kunststoffs bzw. des Kunststoffkörpers übergeht und
  - f) Entnahme des beschichteten Kunststoffkörpers mit ein- oder mehrseitiger anorganischer Beschichtung aus der Polymerisationskammer.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffkörper die Gestalt einer flachen Platte hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der durch radikalische Polymerisation erhältliche Kunststoff ein Polymethylmethacrylat oder ein Polystyrol ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler aus kolloidal gelösten  $\text{SiO}_2$  Partikeln oder Silankondensaten besteht.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackzusammensetzung, 1 bis 2 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Partikel und 2,5 bis 7,5 Gew.-% Antimon-Zinn-Oxid-Teilchen in Wasser als Lösemittel enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackzusammensetzung zusätzlich ein Tensid oder Gemische von Tensiden als Verlaufshilfsmittel enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Substrat eine Glasplatte, eine Kunststoffplatte oder eine Kunststofffolie ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffplatte oder eine Kunststofffolie aus Polyethylenterephthalat besteht.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat mit der Lackzusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C trocknet.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymerisationsfähige Flüssigkeit bei 40 bis 80 °C polymerisiert.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymerisationskammer, bestehend im wesentlichen aus zwei Platten mit umlaufender Dichtschnur einsetzt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß daß man eine Polymethylmethacrylat-Kunststoffplatte mit ein- oder zweiseitiger elektrisch leitfähiger Beschichtung herstellt.
13. Kunststoffkörper erhältlich nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.
14. Kunststoffkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß er eine elektrisch leitfähige Beschichtung mit einem Oberflächenwiderstand von kleiner/gleich  $10^{10} \Omega$  aufweist.
15. Kunststoffkörper nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der elektrisch leitfähige Beschichtung im Bereich von 200 – 5000 nm liegt.

16. Kunststoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganisch beschichtete Fläche eine Scheuerfestigkeit nach DIN 53 778 von mindestens 10 000 Zyklen aufweist.

17. Verwendung des Kunststoffkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 16 für Einhausungen, für die Ausstattung von Reinräumen, für Maschinenabdeckungen, für Inkubatoren, für Displays, für Bildschirme und Bildschirmabdeckungen, für Rückprojektionsschirme, für medizinische Apparaturen und für Elektrogeräte.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007235

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B29C37/00 B29C41/02 B29D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B29C B29D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 096 626 A (FUTAKI KOJI ET AL) 17 March 1992 (1992-03-17)	1,3-5,7, 8,10-13, 15-17
Y	column 1, line 27 - line 31 column 2, line 41 - line 51 column 3, line 25 - line 40 column 3, line 65 - column 4, line 19 column 4, line 46 - line 60 column 4, line 66 - column 5, line 24 column 8, line 23 - line 33 column 11, line 35 - line 52	2,6,9,14
Y	DE 32 35 963 A (IMCHEMIE KUNSTSTOFF GMBH) 29 March 1984 (1984-03-29) page 4, line 5 - line 19 page 5, line 24 - line 27 page 6, line 15 - line 33; figures 1-3 ----- -/--	2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the International search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">8 November 2004</div>		Date of mailing of the International search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15/11/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Ingelgard, T.</div>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007235

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 38 13 458 A (HOYA CORP) 10 November 1988 (1988-11-10) column 5, line 12 - line 65 -----	6
Y	US 5 733 483 A (PARKER THEODORE L ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31) column 6, line 23 - line 49 -----	9
Y	US 2003/173545 A1 (HINO MAMORU ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraphs '0001!', '0007!', '0012!', '0096!', '0121! -----	14
A	US 2003/049342 A1 (FOREMAN JOHN T ET AL) 13 March 2003 (2003-03-13) paragraph '0504! -----	1,13,17
A	US 5 906 788 A (BOECKLER RUDOLPH H) 25 May 1999 (1999-05-25) column 1, line 16 - line 21 column 1, line 61 - column 2, line 33 -----	1,13,17
A	US 5 256 484 A (SATO GORO ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26) claim 3 -----	14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007235

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5096626	A	17-03-1992	JP 1310916 A	15-12-1989
			JP 1827011 C	28-02-1994
			JP 5035652 B	27-05-1993
			JP 1310917 A	15-12-1989
			JP 1827012 C	28-02-1994
			JP 5035653 B	27-05-1993
			JP 1310918 A	15-12-1989
			JP 1827013 C	28-02-1994
			JP 5035654 B	27-05-1993
			JP 1310919 A	15-12-1989
			JP 1827014 C	28-02-1994
			JP 5035655 B	27-05-1993
			JP 1310920 A	15-12-1989
			JP 1827015 C	28-02-1994
			JP 5035656 B	27-05-1993
DE 3235963	A	29-03-1984	DE 3235963 A1	29-03-1984
DE 3813458	A	10-11-1988	DE 3813458 A1	10-11-1988
			FR 2615005 A1	10-11-1988
			GB 2204146 A , B	02-11-1988
			JP 1026818 A	30-01-1989
			JP 2895836 B2	24-05-1999
			US 4883548 A	28-11-1989
US 5733483	A	31-03-1998	US 6099283 A	08-08-2000
US 2003173545	A1	18-09-2003	CN 1422307 T	04-06-2003
			WO 0177234 A1	18-10-2001
			JP 2002003751 A	09-01-2002
			TW 539730 B	01-07-2003
US 2003049342	A1	13-03-2003	NONE	
US 5906788	A	25-05-1999	NONE	
US 5256484	A	26-10-1993	JP 1977198 C	17-10-1995
			JP 4065384 B	19-10-1992
			JP 63195686 A	12-08-1988
			JP 1054613 A	02-03-1989
			JP 1689009 C	11-08-1992
			JP 3053728 B	16-08-1991
			DE 3855617 D1	21-11-1996
			DE 3855617 T2	20-03-1997
			EP 0301104 A1	01-02-1989
			WO 8806331 A1	25-08-1988
			KR 9206597 B1	10-08-1992
			SG 40822 A1	16-01-2001
			US 5078915 A	07-01-1992
			US 5273828 A	28-12-1993
			US 5270072 A	14-12-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007235

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B29C37/00 B29C41/02 B29D11/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B29C B29D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 096 626 A (FUTAKI KOJI ET AL) 17. März 1992 (1992-03-17)	1,3-5,7, 8,10-13, 15-17
Y	Spalte 1, Zeile 27 - Zeile 31 Spalte 2, Zeile 41 - Zeile 51 Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 40 Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 19 Spalte 4, Zeile 46 - Zeile 60 Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 24 Spalte 8, Zeile 23 - Zeile 33 Spalte 11, Zeile 35 - Zeile 52	2,6,9,14
Y	DE 32 35 963 A (IMCHEMIE KUNSTSTOFF GMBH) 29. März 1984 (1984-03-29) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 24 - Zeile 27 Seite 6, Zeile 15 - Zeile 33; Abbildungen 1-3	2
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>8. November 2004</b>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  <b>15/11/2004</b>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Beauftragter  <b>Ingelgard, T.</b>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007235

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 38 13 458 A (HOYA CORP) 10. November 1988 (1988-11-10) Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 65 -----	6
Y	US 5 733 483 A (PARKER THEODORE L ET AL) 31. März 1998 (1998-03-31) Spalte 6, Zeile 23 - Zeile 49 -----	9
Y	US 2003/173545 A1 (HINO MAMORU ET AL) 18. September 2003 (2003-09-18) Absätze '0001!', '0007!', '0012!', '0096!', '0121! -----	14
A	US 2003/049342 A1 (FOREMAN JOHN T ET AL) 13. März 2003 (2003-03-13) Absatz '0504! -----	1,13,17
A	US 5 906 788 A (BOECKLER RUDOLPH H) 25. Mai 1999 (1999-05-25) Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 21 Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 33 -----	1,13,17
A	US 5 256 484 A (SATO GORO ET AL) 26. Oktober 1993 (1993-10-26) Anspruch 3 -----	14

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5096626 A	17-03-1992	JP 1310916 A JP 1827011 C JP 5035652 B JP 1310917 A JP 1827012 C JP 5035653 B JP 1310918 A JP 1827013 C JP 5035654 B JP 1310919 A JP 1827014 C JP 5035655 B JP 1310920 A JP 1827015 C JP 5035656 B	15-12-1989 28-02-1994 27-05-1993 15-12-1989 28-02-1994 27-05-1993 15-12-1989 28-02-1994 27-05-1993 15-12-1989 28-02-1994 27-05-1993 15-12-1989 28-02-1994 27-05-1993
DE 3235963 A	29-03-1984	DE 3235963 A1	29-03-1984
DE 3813458 A	10-11-1988	DE 3813458 A1 FR 2615005 A1 GB 2204146 A ,B JP 1026818 A JP 2895836 B2 US 4883548 A	10-11-1988 10-11-1988 02-11-1988 30-01-1989 24-05-1999 28-11-1989
US 5733483 A	31-03-1998	US 6099283 A	08-08-2000
US 2003173545 A1	18-09-2003	CN 1422307 T WO 0177234 A1 JP 2002003751 A TW 539730 B	04-06-2003 18-10-2001 09-01-2002 01-07-2003
US 2003049342 A1	13-03-2003	KEINE	
US 5906788 A	25-05-1999	KEINE	
US 5256484 A	26-10-1993	JP 1977198 C JP 4065384 B JP 63195686 A JP 1054613 A JP 1689009 C JP 3053728 B DE 3855617 D1 DE 3855617 T2 EP 0301104 A1 WO 8806331 A1 KR 9206597 B1 SG 40822 A1 US 5078915 A US 5273828 A US 5270072 A	17-10-1995 19-10-1992 12-08-1988 02-03-1989 11-08-1992 16-08-1991 21-11-1996 20-03-1997 01-02-1989 25-08-1988 10-08-1992 16-01-2001 07-01-1992 28-12-1993 14-12-1993